

**ELECTROCHROMIC DISPLAY ELEMENT**

Publication number: JP63153525

Publication date: 1988-06-25

Inventor: IWATA TOMOO

Applicant: FUJI ELECTRIC CO LTD

Classification:

- International: G09F9/30; G02F1/15; G02F1/153; G02F1/17;  
G09F9/30; G02F1/01; (IPC1-7): G02F1/17; G09F9/30

- European:

Application number: JP19860300291 19861217

Priority number(s): JP19860300291 19861217

[Report a data error here](#)

**Abstract of JP63153525**

**PURPOSE:** To improve responsiveness and reliability by disposing a porous material formed by bonding the particles of silicon carbide with the particles of polytetrafluoroethylene (PTFE) between a display electrode over counter electrode and impregnating a liquid electrolyte into said porous material.

**CONSTITUTION:** The porous material formed by bonding the particles 10 of the silicon carbide by the particles 11 of the PTFE is disposed between the display electrode and counter electrode and the liquid electrolyte 6B is impregnated into the porous material. More specifically, the material formed by bonding the particles 10 of the silicon carbide by the particles 11 of the PTFE is porous and, therefore, if the liquid electrolyte 6B is absorbed and held therein, material transfer (ion transfer) takes place via the porous parts and since the ions have electric charge, the material transfer corresponds to electric current. Since the liquid electrolyte 6B is held in the porous material, the leakage of the liquid electrolyte 6B to the outside of the display element is eventually obviated. The electrochromic (EC) display element provided with both the high speed responsiveness and high reliability is thus obtd.

.....  
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

## ③ 公開特許公報(A)

昭63-153525

⑥ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑧ 公開 昭和63年(1988)6月25日

G 02 F 1/17  
G 09 F 9/301 0 3  
3 8 07204-2H  
6866-5C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑨ 発明の名称 エレクトロクロミック表示素子

⑩ 特 願 昭61-300291

⑪ 出 願 昭61(1986)12月17日

⑫ 発 明 者 岩 田 友 夫 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

⑬ 出 願 人 富士電機株式会社 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

⑭ 代 理 人 弁理士 山口 巖

## 明 細 書

1. 発明の名称 エレクトロクロミック表示素子

2. 特許請求の範囲

1) 表示電極と対向電極との間に液体電解質を有するエレクトロクロミック表示素子において、シリコンカーバイドの粒子をポリテトラフロロエチレンの粒子で結着してなる多孔質体を前記表示電極と対向電極の間に配置し、この多孔質体に液体電解質を含有させたことを特徴とするエレクトロクロミック表示素子。

2) 特許請求の範囲第1項記載の表示素子において、シリコンカーバイドの粒子径は0.1乃至0.3μmであることを特徴とするエレクトロクロミック表示素子。

3) 特許請求の範囲第1項記載の表示素子において、ポリテトラフロロエチレンの粒子径は0.1乃至0.3μmであることを特徴とするエレクトロクロミック表示素子。

4) 特許請求の範囲第1項記載の表示素子において、ポリテトラフロロエチレンとシリコンカーバイド

の混合量をシリコンカーバイド15重量部に対し、ポリテトラフロロエチレンを20乃至100重量部加えることを特徴とするエレクトロクロミック表示素子。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は電気化学的な着脱色現象を利用するエレクトロクロミック表示素子の構造に関する。

(従来の技術)

エレクトロクロミック表示素子は所謂ECD(エレクトロクロミック・ディスプレイ、Electrochromic Display)において使用されるもので、物質に電圧を印加することにより電極面あるいは電極面近傍でおこる酸化還元反応によって、可逆的に色や光透過度が変化する所謂エレクトロクロイズム現象を応用する表示素子である。

ディスプレイを大別すると発光ダイオード等の自発光型と、液晶等の非発光型に分かれるがエレクトロクロミック表示素子は非発光型に属する。

ECDにおいては、どこからも良く見え、表示品位は良い

が、消費電力がLCD（液晶表示、Liquid Crystal Display）に比して大きい、寿命がオン・オフサイクル数に依存する、マルチプレックス駆動（時分割駆動）が困難といった短点もあるので、交通関係の行先案内板、料金表示、路線の渡口案内、各種計測器類等の用途が考えられている。

エレクトロクロミズム現象を示す材料には、 $\text{WO}_3$ のような金属酸化物があり、着青色の機構も解明されている。一方有機物のエレクトロクロミズム材料も広く研究されており、例えばジフタロニウム<sup>（イオン）</sup>の希土類化合物など多色化が可能、画像が鮮明等の長を有している。

エレクトロクロミック表示素子（以下E.C.表示素子と略記する）はエレクトロクロミズムの動作を行なう表示電極と対向電極との間に電圧を印加し、その印加電圧の制御によって着青色を繰返すものである。先に本件出願人より出願された特願昭61-81662号<sup>（イオン）</sup>には、第2図で明示するように、ガラス基板1上に形成されたITO（Indium Tin Oxide）透明電極3の上にジフタロニウム<sup>（イオン）</sup>のよう

- 3 -

の粒子をポリテトラフロロエチレンの粒子で結着してなる多孔質体を前記表示電極と対向電極の間に配置し、この多孔質体に液体電解質6を充填させることにより達成される。

#### （作用）

シリコンカーバイドの粒子10のポリテトラフロロエチレンの粒子11による結着体は多孔質であるから、これに液体電解質が浸透保持されると、多孔質部分を介して物質移動（イオンの移動）が起こり、イオンは電荷を有するので物質移動は即、電流に相当する。また、液体電解質が多孔質体に保持される結果、液体電解質が表示素子の外部に漏出することがなくなる。

#### （実施例）

次にこの発明の実施例を図面に示すについて説明する。

第1図はこの発明の実施例に係るE.C.表示素子を示す模式断面図である。第1図で、1はガラス基板である。2はITO（Indium Tin Oxide）透明電極である。4はジフタロニウム<sup>（イオン）</sup>（ $\text{FePc}$ ）から

なるエレクトロクロミック発色層4を蒸着させた表示電極5をガラス基板2上に形成された白金のような対向電極8と対向配置し、両電極間に飽和のKCl水溶液からなる液体電解質6を配して構成するE.C.表示素子が示されている。電解質としては固体電解質もあるが、液体電解質6を用いたE.C.表示素子は応答性に優れる特長がある。

#### （発明が解決しようとする問題点）

しかしながらこのようなE.C.表示素子においては、液体電解質を用いているために、液体電解質がE.C.表示素子から液漏れを起こし、その結果E.C.表示素子の寿命が短くなるという問題点があった。

この発明の目的は、液体電解質の液漏れを防止することにより、応答性に優れ且つ信頼性の高いE.C.表示素子を提供することにある。

#### （問題点を解決するための手段）

上記目的は、この発明によれば、表示電極と対向電極との間に液体電解質を有するエレクトロクロミック表示素子において、シリコンカーバイド

- 4 -

なるエレクトロクロミック発色層である。ITO透明電極3とエレクトロクロミック発色層4は表示電極5を構成する。5は白金からなる対向電極である。6は電解質マトリクスでシリコンカーバイドの粒子10をポリテトラフロロエチレンの粒子11で結着した多孔質の結着体（マトリクス60）に飽和KClの水溶液からなる液体電解質6を充填させて製作する。7はスペーサで表示電極5と対向電極8の対向する間隔を決める。8は表示電極9および対向電極8とスペーサ7との間を密封するシール部である。

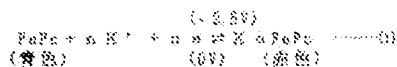
このようなE.C.表示素子は次のようにして作製される。ガラス基板1の上にスパッタでITO透明電極3を形成する。 $\text{FePc}$ を蒸着法で約1000Å厚にITO透明電極3上に蒸着させ、エレクトロクロミック発色層4を形成する。対向電極8はガラス基板2の上に白金をスパッタして形成する。粒径0.1ないし0.3 $\mu\text{m}$ のシリコンカーバイドとポリテトラフロロエチレンの粒子の所定量を100 $\mu\text{g}$ のイソプロピルアルコールと混合し、超音波分散を

- 5 -

- 6 -

施したのち、通常のロール法によりスペーサ間隔  
0.3 mm にてシートを成型する。得られたシートは  
乾燥および焼成の工程によりシート状マトリッ  
クス60を形成する。このシート状マトリックス60を  
表示電極9と対向電極5で挟持し、スペーサ7で  
間隔をかこんだあとKCl の飽和水溶液の液体電解  
質8をマトリックス60に含浸させて、電解質マト  
リクス64を形成させる。最後にシール部8で電極  
5、9とスペーサ7との間のシールを行う。

このようにして製作された表示素子は表示  
電極9と対向電極5の間に表示電極9を負電位に  
して-2.5 V と0 V を印加する。-2.5 V にする  
と表示電極9のFePoはレドックス反応により  
青色になる。0 V にすると、黄色になる。このと  
きの色相変化は次の反応(1)によるものと推定され  
る。



マトリックス60の製作におけるシリコンカーバ  
イドとポリテトラフロロエチレンの粒子径および

混合比が膜厚、成型性などにおよぼす影響をま  
とめて第1表ないし第3表に示す。比較のために上  
記粒子径以外についても併記する。表中の膜厚の  
平均と偏差は焼成後シートを10 mm × 10 mm に切り出  
してそれぞれの辺の1 mm 内側の点と中央の点の計  
9点の膜厚を測定し算出したものである。第1表  
はシリコンカーバイド(SiC)とポリテトラフロ  
ロエチレンをそれぞれ10g 均混合し、PTFEの粒子径  
は0.3 μm に固定して、シリコンカーバイドの粒子  
径を変化させた場合の結果である。

第1表

SiC 粒径 (μm)	成型性の難易	膜厚(mm)	外観
0.1 以下	難	0.497 ± 0.005	良好
0.1	易	0.498 ± 0.003	良好
0.3	易	0.498 ± 0.003	良好
0.5	易	0.481 ± 0.011	クラック有り
1.0	易	0.475 ± 0.016	クラック有り

第2表はSiC とPTFEの粒子径をそれぞれ0.3 μm、  
SiC の量を10g に固定してPTFEの量を変化させた  
場合の結果である。

第2表

PTFE 量(g)	成型性の難易	膜厚(mm)	外観
1.0	難	0.4752 ± 0.021	クラック有り
2.0	易	0.478 ± 0.013	良好
5.0	易	0.483 ± 0.008	良好
10.0	易	0.486 ± 0.008	良好
20.0	易	0.488 ± 0.006	良好

第3表はSiC の粒子径を0.3 μm、SiC 量10g、PTFE  
量10g に固定してPTFEの粒子径を変化させた場合  
である。

第3表

PTFE粒径 (μm)	成型性の難易	膜厚(mm)	外観
0.1 以下	易	0.496 ± 0.003	良好
0.1	易	0.489 ± 0.005	良好
0.3	易	0.486 ± 0.008	良好
0.5	易	0.483 ± 0.009	良好
1.0	易	0.479 ± 0.025	良好

第1表乃至第3表に示す結果から明らかなよう  
にSiC の粒子径は0.1乃至0.3 μm のものがシート

の仕上がり等が良好でPTFEの量はSiC10 重量部  
に対し20乃至200 重量部が良いことがわかる。

次にSiC の粒子径を0.1乃至0.3 μm、PTFE の量  
を20乃至200 重量部とし、PTFEの粒子径を第3表  
の通り変化させてマトリックス60を製作し、液体  
電解質の保持性を検討した。検討方法は第2図に  
示すようにマトリックスを1 mm × 10.5 mm に切り出  
し、その一端の1 mm を飽和KCl 水溶液に浸漬して、  
1時間後の飽和KCl 水溶液の鉛直方向の渗透距離  
を測定し、液体電解質の保持性の目安とした。結  
果を第4表に示す。

第4表

SIC 粒径 ( $\mu\text{m}$ )	PTFE量 (重量部)	PTFE 粒径 ( $\mu\text{m}$ )	透過距離 ( $\mu\text{m}$ )
0.3	20	0.3	10
0.1	100	0.3	10
0.3	100	0.3	10
0.3	50	0.3	10
0.3	200	0.3	4
0.3	100	0.1以下	7
0.3	100	0.1	10
0.3	100	0.3	10
0.3	100	0.3	8
0.3	100	1.0	4

第4表に示す結果から明らかなように、PTFEの量はSIC10重量部に対し、20乃至100重量部がよく、PTFEの粒径は0.1乃至0.3 $\mu\text{m}$ のもの保持性が高い(透過距離10 $\mu\text{m}$ )。以上を総合すると、SICとPTFEの粒子径はそれぞれ0.1乃至0.3 $\mu\text{m}$ 、PTFE量はSIC10重量部に対し20乃至100重量部とするべきことが結論される。

-11-

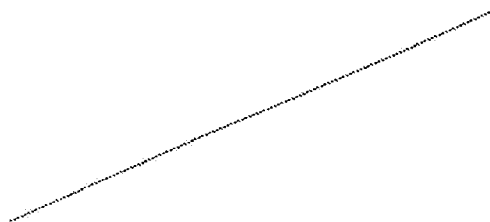
第5表

SIC 粒径 ( $\mu\text{m}$ )	PTFE量 (重量部)	PTFE 粒径 ( $\mu\text{m}$ )	色変化 ( $\mu\text{m}$ )	応答性 (秒)	液漏れ
0.3	20	0.3	良好	0.5	なし
0.1	100	0.3	良好	0.5	なし
0.3	100	0.3	良好	0.6	なし
0.3	50	0.3	良好	0.8	なし
0.3	200	0.3	やや劣る	1.4	あり
0.3	100	0.1以下	やや劣る	1.5	あり
0.3	100	0.1	良好	0.7	なし
0.3	100	0.3	良好	0.6	なし
0.3	100	0.5	やや劣る	1.2	あり
0.3	100	1.0	やや劣る	1.4	あり
全面体素子			やや劣る	1.5	---

第5表においては、前述の結論と一致するものが良好な特性を示していることがわかる。このようにして電解質マトリクス6Aにより、応答性に優れ、液漏れのないBC表示素子を作製することが可能になるが、マトリクス6Aは白色であるので、これを背景色としても適用できるノリットもある。

-13-

最後に以上の結果をBC表示素子の特性によって確認する。第1図に示すBC表示素子の電解質マトリクス6Aを第5表の条件で作製し、色変化、応答性、液漏れなどを検討した。比較のために電解質としてフッ化リチウム(LiF)固定電解質を用いた全面体素子も検討した。LiFは蒸着法で膜厚1 $\mu\text{m}$ に形成し、対向電極はアルミニウムを当該LiF蒸着膜上に1 $\mu\text{m}$ 厚に形成して電極とした。BC表示素子の特性はBC表示素子の表示電極9を対向電極5に対し、-2.5Vと0Vに各5秒間保持し、その5万回繰り返し後の色変化と応答特性で評価した。応答特性は500 $\mu\text{s}$ における吸光度0.3の変化に要する時間とした。結果を第5表に示した。



-12-

#### (発明の効果)

以上の説明から明らかなようにこの発明によれば、表示電極と対向電極との間に液体電解質を有するエレクトロクロミック表示素子において、シリコンカーバイドの粒子をポリテトラフルオロエチレンの粒子で結着してなる多孔質体に液体電解質を含浸させたので、ポリテトラフルオロエチレンで結着されたシリコンカーバイドは多孔質のマトリクスを形成し、液体電解質がその細孔によく吸収保持される結果、液体電解質がBC表示素子外部に漏出することがなくなり、液体電解質の長所である高速応答性と、高い信頼性とを兼ね備えたBC表示素子を作製することが可能となる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の実施例に係るBC表示素子の模式断面図、第2図はマトリクスの液体保持性を試験する方法を示す模式断面図、第3図は従来のBC表示素子を示す模式断面図である。

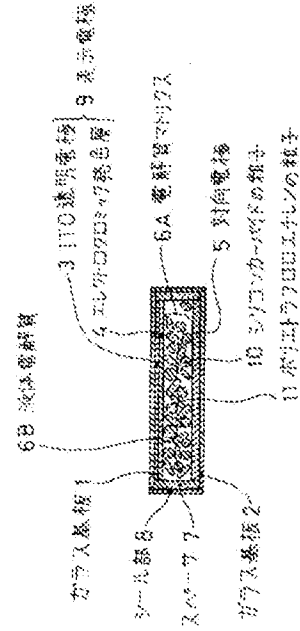
1、2：ガラス基板、3：ITO透明電極、4：エレクトロクロミック発色層、5：対向電極、6A：

-182-

-14-

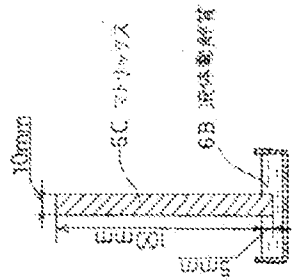
液晶層マトリクス、7: スペース、8: シート層、  
9: 透光電極、10: シリコンカーバイドの粒子、  
11: 素子マトリクスロストレインの粒子。

図1の構成要素

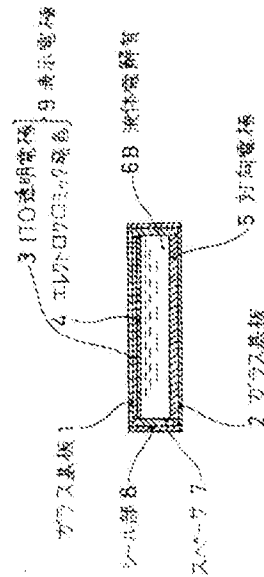


第1図

図2の構成要素



第2図



第3図